

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55—48300

⑯ Int. Cl.³
C 11 D 3/14

識別記号

府内整理番号
7419—4H

⑯ 公開 昭和55年(1980)4月5日

発明の数 1
審査請求 有

(全17頁)

⑩粒状洗剤ビルダー組成物

⑪特 願 昭53—112195

⑫出 願 昭53(1978)9月14日

⑬發明者 菅原勇次郎

東京都文京区小日向1丁目25番
8号

⑭發明者 薄井耕一

新発田市大栄町5丁目8番19号

⑮發明者 小川政英

新潟県北蒲原郡中条町水沢町3
番2号

⑩發明者 黒崎英昭

新発田市大手町1丁目14番15号

⑪發明者 今福繁久

新潟県北蒲原郡中条町水沢町3
番2号

⑫發明者 柳沼幸男

新潟県北蒲原郡中条町関沢69番
2号

⑬出願人 水澤化学工業株式会社

大阪市東区今橋2の22

⑭代理人 弁理士 鈴木郁男

明細書

1【発明の名称】

粒状洗剤ビルダー組成物

2【特許請求の範囲】

(1) 1ミクロンよりも小さい一次粒子とCaOとして表わして9.0乃至16.0mg/gのカルシウム結合能を有するアルミニケイ酸アルカリの微粒子と、該微粒子の集合体から成るマトリックス中に介在する水溶性乃至は水溶性の介在物質が水溶性粘土類である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(2) 前記アルミニケイ酸アルカリの二次粒子4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上となるような分散性を有することを特徴とする粒状洗剤ビルダー組成物。

(3) 前記アルミニケイ酸アルカリの微粒子がA型

ゼオライトに相当するX-線回折像を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 前記アルミニケイ酸アルカリがCaOとして表わして9.0乃至16.0mg/gのカルシウム結合能を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 前記水溶性介在物質が水溶性粘土類である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(6) 前記水溶性介在物質が水溶性の無機酸塩成いは有機酸塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) 前記水溶性介在物質が実質上不揮発性の多価アルコールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) 前記水溶性介在物質がアニオン性、ノニオン性成いは両性の界面活性剤である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(9) 前記水溶性乃至は水溶性の介在物質を、粒

状物における細孔半径 1.0.0.0 乃至 7.5.0.0 μ の範囲での細孔容積が 0.3 cc/ g 以下となるに十分な量で含有せしめる特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(10) 前記介在物質はアルミニノケイ酸アルカリビルダー当り 0.1 乃至 2.0 重量% の量で存在する特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(11) 前記介在物質はアルミニノケイ酸アルカリビルダー当り 0.3 乃至 1.0 重量% の量で存在する特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(12) 前記介在物質が、アルミニノケイ酸アルカリに対して (A) 0.0.1 乃至 1.0 重量% の不揮発性多価アルコール、(B) 0.1 乃至 1.9 重量% の水膨潤性の粘土類及び (C) 0.0.1 乃至 1.9 重量% の無機酸乃至は有機酸塩或いは界面活性剤から成る特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

(13) 前記粒状物は噴霧乾燥造粒により得られた粒状物である特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

〔発明の詳細な説明〕

本発明は、粉立ちがなく流動性に優れており、

- 3 -

本発明者等の提案に係る特開昭 53-47408 号公報には、スメクタイト族粘土鉱物を酸処理し、得られる活性ケイ酸を更にアルカリ処理してポリケイ酸アルカリとし、このものを用いて結晶性のアルミニノケイ酸アルカリを製造すること、及びこの方法で得られるアルミニノケイ酸アルカリは 1 ミクロン (μ) よりも小さい一次粒径と 4 μ 以下の二次粒径とを有し、水中への懸濁安定性に優れており、更に優れた緩衝能を有することが開示されている。

この微粒子ゼオライトは、前述した種々の洗剤ビルダー特性に優れているが、その取扱いや製造の点では未だ就る種の不便を免れない。即ち、このアルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーは微粒子であるため、乾燥、移送、包装容器への充填乃至は払出し成いは洗剤成分への配合等に際して著しい粉立ち乃至は粉塵飛散を生じ、作業環境等を汚染しやすいという問題を生じる。また、このアルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーの微粉末は、一般に流動性に乏しく、例えば貯留槽からの払出しや粉

特開昭 55-48300(2)

しかも水中への微粒化分散性に際立つて優れてい る粒状洗剤ビルダー組成物に関する。

ゼオライトの如きアルミニノケイ酸アルカリは優れた硬水軟化用、即ち金属イオン封鎖能を有し、この特性を利用してアルミニノケイ酸アルカリを生成させることができ古くから知られている。

アルミニノケイ酸アルカリは水不溶性の固体微粒子であり、洗剤ビルダーとしての諸作用、例えば金属イオン封鎖能、緩衝能、再汚染防止作用等は、固化ビルダーが洗濯液のような水中に均一に分散していればいる程、また単位重量当たりの表面積が大であれば大である程効率に発現されることになる。また、水不溶性の固体ビルダーが水中への分散性に乏しい場合には洗濯物に固体ビルダーが付着してススや洗い性が低下したり、或いは乾燥した洗濯物からビルダー粉末が落ちる、所謂「粉落ち」等のトラブルを生じることになる。

かかる見地からアルミニノケイ酸アルカリビルダーとしては、水中に分散させたときの粒径の可及的に微細なものが要求されることになる。

- 4 -

体としての輸送が困難であるという不都合もある。

このような粉塵飛散や流動性不良を改善するために、前述した微粒子アルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒等の手段で粒状化することが考案されるが、この微粒子アルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーを粒状化したものは、その一次粒径（結晶の粒径）が著しく微細であるにもかかわらず、水中において極めて分散しにくいという致命的な欠点を有することがわかつた。

例えば、前述した特開昭 53-47408 号公報に開示された微粒子アルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒し、この粒状物を攪拌下に水中に懸濁させた場合には、この攪拌操作を長時間行つたとしても、325 メッシュ網上に 7.0 重量 % にも達する未分散の积淀を生じるのである。この理由は正確には不明であるが、アルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーの微粒子が水分と熱との影響下に凝結を生じ易く、この凝結が過度アルカリのペインダー作用で一層促進されることに関連するものと認められる。

- 6 -

特開昭55-48300(8)

本発明者等は、上述した微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒等により粒状物とする際、この粒状物中の細孔に水膨脹性乃至は水溶性の充填物質を成る一定の範囲で含有せしめるときには、前記アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの再分散性に際立つて優れた粒状洗剤ビルダー組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明の目的は、アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの易分散性及び微粒化分散性に優れた粒状洗剤ビルダー組成物を提供するにある。

本発明の他の目的は、粉立ちがなく、さらさらして流动性に優れており、しかも水中に投下したときには極めて容易に微粒化分散し得る微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの粒状物を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、包装費が小さく、包装乃至は輸送コストを低減させることが可能な粒状洗剤ビルダー組成物を提供するにある。

本発明によれば、1ミクロンよりも小さい一次粒径とCaOとして換算して70mg/g以上のカル

- 7 -

寸法、即ち一辺の長さとして定義され、一次粒径が1μよりも小さいとは、実質上全ての結晶粒子の寸法が1μよりも小さいことを意味する。一方、二次粒径とは分散液中の粒子の沈降速度から得られる粒径を意味する。本発明の原料として用いるアルミノケイ酸アルカリの二次粒径は4ミクロン以下のものが全体の60%以上、好ましくは70%以上特に100%であることが分散性の点で望ましい。

アルミノケイ酸アルカリのカルシウム結合能、即ちイオン交換能は、その結晶の違いによってかなり相違する。種々の結晶性アルミノケイ酸アルカリ(ゼオライト)の理論的イオン交換能は下記A表の通りである。

シウム結合能とを有するアルミノケイ酸アルカリの微粒子の集合体から成るマトリックスと、該マトリックス中の空隙を充填する水膨脹性乃至は水溶性の充填物質とから成る粒状物であつて、前記充填物質は、該粒状物における細孔半径10000乃至75000オングストロームの範囲での細孔容積が0.3cc/g以下となるに十分な量で含有され、且つ前記粒状物は細孔半径2000乃至7000オングストロームの範囲での細孔容積が少なくとも0.4cc/gを有し、且つ水中に分散したときアルミノケイ酸アルカリの二次粒径4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上となるような分散性を有することを特徴とする粒状洗剤ビルダー組成物が提供される。

本発明に用いるアルミノケイ酸アルカリの微粒子は、1ミクロンよりも小さい一次粒径と、CaOとして換算して70mg/g以上、好適には90乃至160mg/gのカルシウム結合能を有する。

本明細書において、一次粒径とは、電子顕微鏡で観察されるアルミノケイ酸アルカリ粒子の最小

- 8 -

第 A 表

ゼオライト	イオン交換能 無水物基準	(ミリ当量/g) 水和物基準
チャバサイト	5	3.9
モルデナイト	2.6	2.3
エリオナイト	3.8	3.1
クリノープテロナイト	2.6	2.2
ゼオライトA	7.0	5.5
ゼオライトX	6.4	4.7
ゼオライトY	5.0	3.7
ゼオライトT	3.4	2.8

上掲第A表から、カルシウム結合能、即ち全陽イオン交換能の点では、重要な點に、ゼオライトA、ゼオライトX及びゼオライトY型の結晶構造を有するものが好適であることがわかる。

本発明の原料として好適に使用されるアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーは、特開昭53-47408号公報に開示されたものであり、このビルダーは、スマクタイト族粘土鉱物を、少なくとも面指数[001]のX-線回折ピークが実質

- 9 -

的に消失する条件下に酸処理して活性ケイ酸成いは活性アルミニノケイ酸を製造し；得られる活性ケイ酸成いは活性アルミニノケイ酸を水酸化アルカリ成いは水溶性ケイ酸アルカリで処理して、



特に $1 : 7$ 乃至 $1 : 8.0$

のモル組成を有するポリケイ酸アルカリ成いはポリアルミニノケイ酸アルカリを製造し；このポリケイ酸アルカリ成いはポリアルミニノケイ酸アルカリと、追加量のアルミナ成分、アルカリ金属分及び水分を混合して、各成分がゼオライト形成範囲にある均質化された組成物を製造し；次いで上記均質化組成物を加熱して一次粒径が 1μ よりも小さい微粒子ゼオライトを晶出させることにより製造される。

このゼオライトは、前述した粒度特性、カルシウム結合能に加えて、1%濃度の水分分散液として0.4規定堆積で $20 \sim 50 \text{ ml/hr}$ の速度で滴定したとき、該分散液のpHを9.0から6.75に低下させるに必要な堆積量で表わされる緩衝能(S)

-11-

ミノケイ酸アルカリを中心としたアルミニノケイ酸アルカリビルダー（特願昭52-55971号）を用いることができる。

本発明によれば、このようなアルミニノケイ酸アルカリの微粒子を、それらが集合したマトリックスから成る粒状物に変換するのであるが、この際このマトリックス中の空隙を充填する水膨脹性乃至は水溶性の充填物質を含有させること、及びこの充填物質を、粒状物における細孔半径 $1.0 \text{ }\mu$ 乃至 $7.5 \text{ }\mu$ の範囲での細孔容積が $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下となるに十分な量で含有せしめることが、易散粒化分散性の点で極めて重要である。

添付図面第1図の曲線Aは、前述した微粒子アルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーの噴霧乾燥造粒品について、水銀圧入法で求めた細孔半径-細孔容積の累積分布曲線を示し。曲線Bは従来セロニラ・シープとして使用されている粗粒子アルミニノケイ酸アルカリの噴霧乾燥造粒品についての同様な細孔容積分布曲線を示す。

これらの細孔容積分布曲線を参照すると、微粒

特開昭55-48300(4)
が $1.32 \text{ ml}/100\text{ g}$ 固形分以上であり、更に0.05%の水懸濁液として静置し且つ上澄液層の形成速度から求めた下降速度が 4 cm/hr 以下であるような懸濁安定性を有するという付加的特性を有しているが、噴霧造粒等の手段で造粒した場合には凝結する傾向が著しく大である。本発明によれば、このような凝結傾向の大なる微粒子アルミニノケイ酸アルカリをも、独立して易散粒化分散性に優れた粒状組成物とすることができる。

本発明によれば、上に例示した方法で製造されたアルミニノケイ酸アルカリ・ビルダー以外にも、前述した要件を満足する限り、その他の方法で製造されたアルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーを用いることも可能である。このようなアルミニノケイ酸アルカリ・ビルダーの他の例として、シリカ成いはアルミニシリカのヒドロゾル、ヒドロゲル成いはヤセロゲル等のBET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ成いはアルミニシリカ原料を、前記と同様に、アルカリ処理して得られるポリケイ酸アルカリ成いはポリアル

-12-

子アルミニノケイ酸アルカリの粒状物は粗粒子の粒状物に比して著しく大きな細孔容積を有するばかりではなく、細孔半径 2000 乃至 7000 オンクストロームの範囲に著しく大きな細孔分布を有することが理解される。

ところが、微粒子アルミニノケイ酸アルカリの粒状物を水中に投下し、搅拌を行つても、このアルミニノケイ酸アルカリを元の微粒子の形に分散させることは困難であり、例えば後述する実施例1の項の比較例1-7に示す通り、325メッシュ網上に70重量%にも達する未分散表面が残るようになるのであつて、このような粒状物におけるアルミニノケイ酸アルカリの凝結傾向は、粗粒子アルミニノケイ酸アルカリの粒状物の場合には殆んど認められないものである。

これに対して、本発明に近い、微粒子アルミニノケイ酸アルカリを粒状化するに際して、成る量の水膨脹性乃至は水溶性の介在物質を共存させると、第2図の曲線C及びDに示す通り、介在物質の添加量からは予想外のオーダーで細孔容積の減少が

-13-

-700-

-14-

もたらされ、特に細孔半径10.000乃至75.000
μの範囲内にある細孔容積の減少がもたらされ、
しかもこのような介在物質が含有された粒状物は、
後述する実施例3の試料番号3~6、8~7に示す通り、水中に再分散させたとき、325メッシュ
ニ節強が殆んどゼロに近くなるような極めて優れた分散粒化分散性を示すのである。

これは真に意外のことである。何となれば、粒
状物中に多数の細孔が存在すればする程粒子間の
凝集が進んでおらず、またこのような細孔は粒状
物の内部迄をも水で早急に溼潤させるに役立つもの
であり、従つて細孔容積の減少は粒状物を再分散
させるには不適当なものであるというの
が從来の常識であるからである。また、一般に微
粒子から成る粒状物を再分散させるのに用い
る分散剤は、このものが連続相として分散質たる
微粒子を被覆する形で存在し、この分散剤が水
中に分散するに伴なつて分散質たる微粒子をも分
散せようとするのが從来の一貫的思想である。

これに対して、本発明で用いる水膨潤性乃至は

-15-

で、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリのマトリックス乃至はストラクチュアを破壊するように作用する。このマトリックス乃至はストラクチュアの破壊力は、前述した如く、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリが極めて緻密に集合されていることにより一層大きいものとなる。かかる推定は、本発明の粒状物を水中に投じて観察すると、粒状物の崩壊と掛の増大とが直ちに生じるという事実とも良く符合している。かくして、本発明の粒状ビルダー組成物の易分散粒化分散性を説明し得る。

本発明において、介在物質としては、水膨潤性乃至は水溶性の無機乃至は有機の種々の物質が使用され、これらは常態で固体でも、半固体でもよく、また実質上不揮発性であれば液体であつてもよい。勿論、これらの物質はアルミニウムケイ酸アルカリに対して実質的に不活性でなければならないことは当然である。かくして、一般に酸性の物質は、アルミニウムケイ酸アルカリ中のアルカリをアタックするのでその使用を避けるべきである。しかしながら、アルミニウムケイ酸アルカリの微粒子は一

-17-

特開昭55-48300(6)

水溶性の介在物質は、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリの集合体から成るマトリックス中の空隙を著しく減少させるように作用し、しかもこのものが連続した分散媒相を形成するというよりはむしろ分散質となるような著しく少ない量で前記マトリックス中に含有されているにもかかわらず、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリのマトリックスを、水中において破壊し、このものを水中に分散させるように作用するのである。

この理由は、正確には不明であるが、次のようなものと推察される。即ち、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリを水膨潤性乃至は水溶性の介在物質と共に水の存在下に造粒すると、この介在物質は何等かの作用、例えば粘着力、凝聚力或いは潤滑作用等により、微粒子アルミニウムケイ酸アルカリがそのまま集合してマトリックス乃至はストラクチュアを形成するよりもはるかにデンス(密度)に粒子相互が収集した粒状物を形成する。次いでこの粒状物を水中に投入すると、前記介在物質が先ず吸水し、介在物質の膨脹力乃至は浸透圧等の圧力

-16-

較に遊離のアルカリを包有しているから、この遊離アルカリに見合つた量の酸性物質を使用することは何等差支えない。

このような介在物質の適当な例は次の通りである。

ペントナイト、酸性白土、アルカリ処理モンモリロナイト等の水膨潤性粘土類。

食塩、ボウショウ、炭酸ソーダ、リン酸ソーダ、重炭酸ソーダ、セスキ炭酸ソーダ、ビロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、ホウ酸ソーダ、アルミニウムソーダ、リン酸カリ、硝酸カリ、アルミニウムカリ、ケイ酸カリ等の無機酸のアルカリ金属塩。

カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンブン、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、シアノエチル化澱粉或いはその他のケル化剤等の水溶性乃至は水膨潤性有機高分子。

-18-

-701-

シニウ酸ソーダ、クエン酸ソーダ、酒石酸ソーダ、コハク酸ソーダ、エチレンジアミンテトラ酢酸ソーダ、トリニトリロトリ酢酸ソーダ、トルエンスルホン酸ソーダ、2-ピロリドンカルボン酸ソーダ等の有機酸アルカリ塩。

グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビット、マンニクト、ベンタエリスリット、オベントルグリコール、1,4-ブタンジオール等の実質上不揮発性の多価アルコール。

脂肪酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、アルキル硫酸エステルナトリウム塩、アルキロールアミド硫酸エステル、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム塩、脂肪酸エステルスルホン化物、複雑環式スルホン化物、脂肪酸アミドスルホン化物、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、脂肪酸-アミノ酸総合物、ロート油等のアニオン活性

剤；或いはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリエチレンクリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪アミドエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、アルキロールアミド等のノニオン活性剤；ペタイン型活性剤、イミダゾリン型活性剤、スルホン酸型両性界面活性剤、アラニン型両性活性剤等の両性界面活性剤。

これらの水溶性乃至は水溶性の介在物質は単独でも或いは2種以上の組合せでも使用し得る。本発明の最も好適な態様では、前述した水溶性の粘土類、不揮発性多価アルコール及び水溶性の無機酸或いは有機酸塩の組合せを使用する。

上述した介在物質は、細孔半径10,000乃至75,000Åの範囲での細孔容積、即ちマクロポアの細孔容積が0.3cc/g以下、特に0.3cc/g以下となるように、含有せしめる。即ち、このメティアムポアの細孔容積が上記範囲を超えると、

-20-

満足すべき易微粒化分散性は期待し得ない。また、2,000~7,000Åのメティアム・ポアの細孔容積が0.4cc/gよりも小さいときには、ビルダーとしての諸特性が低下するので好ましくない。

介在物質の具体的な使用量は介在物質の種類によつても相違するので一概に規定し得ないが、一般的に言つてアルミノケイ酸アルカリビルダー当たり、0.1乃至20重量%、特に0.3乃至10重量%の範囲から適當な量を選択するのがよい。例えば、ポリエチレングリコールの如き不揮発性多価アルコールは、比較的少量の使用で、形成されるビルダー粒状物のメティアムポアの細孔容積を減少させる効果が大である。また、水溶性粘土類は、ビルダー粒状物に急速崩壊性を賦与する能力が極めて大きい。更に、水溶性の無機酸乃至は有機酸塩は、アルミノケイ酸アルカリ塩粒子相互の凝結を防止する効果が大であり、粒状物を再分散させると造粒前のビルダー粒子の二次粒径にかなり接近した二次粒径のビルダーを生成する傾向がある。

-21-

かかる見地から、本発明においては、微粒子アルミノケイ酸アルカリに対して、(A) 0.01乃至10重量%の不揮発性多価アルコール、(B) 0.1乃至10重量%の水溶性の粘土類及び(C) 0.01乃至10重量%の無機酸乃至は有機酸塩或いは界面活性剤を含有せしめることが好ましい。

粒状洗剤ビルダー組成物の製造は、アルミノケイ酸アルカリビルダー及び水溶性乃至は水溶性の介在物質を含有する水性分散物を調製し、それ自体公知の手法で造粒することにより容易に行われる。

造粒は、噴霧乾燥造粒法により最も容易に行われ、例えば前述した水性分散液を、ノズル、回転円板、回転円筒ノズル等を通して乾燥空気中に飛散させることにより容易に行われる。水性分散液の固体分濃度は1乃至50%の範囲とすることができ、水性分散液としては、製造されたばかりのアルミノケイ酸アルカリビルダーの沪過ケーキやその水洗スラリー等を用いることができ、この場合には、造粒と同時に製品の乾燥も同時に行われ

-22-

るという利点もある。介在物質の添加は、噴霧前の任意の段階で行なうことができ、水溶性介在物質の場合には、格別の混和手段は必要ない。また、水膨潤性の介在物質の混和も、攪拌のような比較的簡単な手段で十分に行ない得るが、所望によつては湿式共粉砕あるいはニアーナー混練のような手段も使用し得る。

また、水分含有量の比較的少ない混和物を用いて、転動造粒法、振動造粒法、押出造粒法、流動造粒法、解碎造粒法等により粒状物を製造することもでき、これらの造粒法ではアルミニケイ酸アルカリ・ビルダーの液相ケーキのみならず、乾燥粉末をも用いることができる。勿論、形成される粒状物が湿潤されている場合には、乾燥を行なう。

本発明の粒状ビルダー組成物は、水中に分散したとき、アルミニケイ酸アルカリの二次粒径4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上、常に90重量%以上となるような優れた微粒化分散性を有しており、更に粉塵の飛散がなく、流动性も

-23-

EDTA 溶液を用いて滴定し、*EDTA* 溶液中の CaO 濃度を求める。又、一方粉末上記試料約2gを直示天秤にて精秤し白金ルツボに入れ下からブンゼンバーナーで800°C以上に20分焼成しこの減量を測定しておく。

下記式によつてカルシウム結合能 ($\text{CaO} \text{mg/g}$) が算出される。

$$\text{カルシウム結合能} (\text{CaO} \text{mg/g}) = \frac{300 - 56BF}{I.L./100}$$

B : $M/100$ *EDTA* 溶液滴定量 (ml)

F : $M/100$ *EDTA* 溶液フクター

I.L. : 800°C以上での灼熱減量 %。

一次粒子径の測定法

本明細書において、各試料の一次粒子径とは各粒子がよく分散された状態で電子顕微鏡を用いて直接測定したときの立方体状粒子の一辺の長さをいう。測定法は下記の通りである。試料は粉末の適量をガラス板上にとり、試料とほど等容積のパラフィンワックスまたはワセリンを加えて、ステンレス製小型スパーゲルで良く練り合わせ、更に

-25-

特開昭55-48300(7)
優れており、取扱いも容易であるといふ利点を有している。

本発明を次の例で説明する。

尚、本明細書において、各種特性の測定は次の方法によつた。

カルシウム結合能の測定法

硬水原液を CaO として 800 mg/l (D.H. 30) の濃度になるようにカルシウム含有溶液を調製した。このカルシウム含有溶液 500 ml を 1 ルビーカーに採取し、20°Cに液温を調節し、調粒状ゼオライトを 200 mesh 筛 (Tyler 標準) 上でハケを用いて通過させたものを 0.500 g 定量直示天秤にて精秤し、これをこのカルシウム含有溶液中に投入する。マグネチックスターターにて搅拌 (120 rpm で 10 分) して試料にカルシウムイオンの交換を行つた後、布6の戸紙にて戸過し、この戸紙 10 ml を正確に採取し、イオン交換水で希釈し約 50 ml となし、 $5\% \text{ KCN}$ 敷液添加後 NN 指示薬 0.1 g を添加し $M/100$

-24-

エタノールを少量添加して、ガラス板上で充分に混練する。これを電顕測定用メッシュ上にとり、エタノールに浸漬して、パラフィン等を溶出し、60~70°Cの乾燥器中で 1 時間乾燥しエタノールを揮散させる。

常法により、電子顕微鏡の直接倍率 $1,000 \sim 2,000$ 倍、写真引伸し倍率 10 倍の条件にて操作し視野を変えて 4 枚の一次粒子測定に達した $10,000 \sim 20,000$ 倍の電顕写真像を得る。視野中の立方体状粒子像の中から代表的な粒子 6 個を選んで、スケールを用い各立方体状粒子像の辺の中でなるべく視野面 (メッシュ面) に平行とみなされる一边の長さを測定して本明細書実施例中的一次粒子径として表示した。

325 mesh (Tyler 標準) 粒分量の測定法

噴霧乾燥した試料を 15 g (無水物換算) づつ秤量し、脱イオン水を加えて 300 ml にしたのち、実験用搅拌機 (東京理化機製ヘイスターラー H.I.-15) を用いて 500 rpm で 10 分間搅拌した後被搅拌スリリーを Tyler 標準篩の 325 mesh

-26-

に移しとり、筒上の残量を105~110℃の恒温乾燥器中で乾燥する。乾燥後試料重量を秤量し325 mesh 粒分重量を求め、採取した試料重量で除した値を100倍レーベントで表わした。又、325 mesh 通過のゼオライト懸濁液は二次粒子径の測定のところで使用する。

二次粒子径の測定法

本明細書実施例中の二次粒子径が4μ以下とは下記の粒度分布測定法で求めた最大粒径が4μ以下であることを意味する。PSA-2型日立製光走査迅速粒度分布測定法を使用した。本測定法は液体中に粒子を懸濁させ、これを攪拌して、粒子を均一に分散させる。分散した粒子は時間の経過とともにストークスの法則に従つて沈降し、粒径の相異により液中に粒子の濃度分布を生ずる。この原理を利用して一定時間後に光学的にこの粒子濃度分布を測定し、その状態を光電変換により記録させる方法である。

測定法は以下の通りである。

すでに325 mesh 粒分量の測定法のところで

-27-

対数変換スケールにて $\log I$ を読み取る。これより所定の計算紙により粒度分布を算出する。

懸濁安定性の測定法(沈降性cm/hr)

予め噴霧乾燥した試料の水分を測定する。110℃恒温乾燥器中で2時間乾燥し、その減量から水分を測定しておく。この水分を知った上で無水物換算で0.500g/gになる様に試料を精密天秤にて秤量し、1000ml(±1ml)のイオン交換水(20±2℃)に投入しジャーテスターにて120 rpmで5分間攪拌し懸濁せしめる。この時の懸濁濃度0.05%である。

ジャーテスターで5分間攪拌したのち直ちに高さ22.5cm直徑2.6cmの100ml用メスシリンダーに100mlの標線まで(底から100mlの標線までの高さは18.7cm)懸濁液をすみやかに流しこむ。次いで流しこみ終つてから30分後の上澄液層の高さ(cm)を測定しこの値を2倍して懸濁安定性(沈降性)(cm/hr)とした。

密度の測定法

噴霧乾燥した試料を110℃恒温乾燥器中で2

-29-

特開昭55-48300(回)

述べた様に325 mesh 通過のゼオライト懸濁液を試料とする。この試料5mlを栓付試験管(容量10ml)に採取しこれに0.1%ヘキサメタリン酸ソーダ溶液を5ml投入する。ヘキサメタリン酸ソーダ溶液に試料を良く分散させる為に手でこの試験管を良く振盪する。

この分散した試料を測定用セル(高さ8.5cm、横2.0cm、巾2.0cm)に移しかえ装置にセットしてからカキマゼ器で良くかき混ぜ静置と同時にストップウォッチを作動させて粒度分布曲線を描かせ曲線の形とだいたいの測定時間を調べる。これは一定の標線まで正確に水を加えないと曲線の頂上部がみだれ、正確な値が得られないために行う。これにより十分な曲線が得られることがわかれれば自動記録計を作動させ粒度分布曲線を描かせる。この時の測定時間及びその液面における溶度の密度と粘度をあらかじめ計算された表より読み取つておく。又所定の計算紙によりその試料の粒子直径を算出する。その後記録された曲線をその粒子直径で等分し曲線上の等分点の透過光強度を読み、

-28-

時間乾燥後デシケーターに入れ室温まで放冷したものを高密度測定用試料とした。本法は鉄シリンドラー法と呼ばれているもので、前述の鉄製シリンドラーならびにプランジャーを用いる。清潔なシリンドラーにプランジャーを正しく自然落下させ、上部の寸法(H₀)を読む(1/10mmまで読む)。

この試料面に達するまでの時間は5秒間を原則とする。プランジャーが試料面に達したならば指にてプランジャーを軽くささせて1回転させ、プランジャーを良くなじませてこの操作を終る。

その後5分間静置し、プランジャー上部の突出部の寸法(H)を読み、次式により高密度(B.D.)を算出する。

$$B.D. = \frac{S}{(H - H_0) \times 3.8}$$

B.D. : 高密度

S : 試料の充填部におけるプランジャーの突出部の長さ(cm)

H : 試料存在におけるプランジャーの突出部の長さ(cm)

-30-

S : 試料の重量(g)

ただし、フランジャーとシリンドラーの規格は以下の通りである。

フランジャー	重量	190 g
	外径	21.80 ± 0.05 mm
	高さ	11.50 mm
	空洞で材質は鉄	
シリンドラー	内径	22.00 ± 0.05 mm
	高さ	100.0 mm (シリンドラー内部の底から)

安息角の測定法

噴霧乾燥した試料を 105°C 恒温乾燥器中で 2 時間乾燥し、その後アシケーターに入れ室温まで放冷したものを利用用試料とした。

直徑 1.0 cm、全長 1.0 cm、足の長さ 1 cm より足の先端直徑 2.0 cm のロートをロートの足の先端が下のガラス板上より 1.0 cm の高さに固定する。試料 100 g をこのロートに投入し、ロートの先端から試料を流し（出難い場合は振動を与える）

-31-

本実施例にて水への分散性に優れた粒状洗剤ビルダー組成物について述べる。

本例に述べる原料合成ゼオライトとしては特開昭53-47408号公報の実施例1に記載された方法に基づいて製造された結晶性ゼオライトであつて、結晶を製造したのち戸邊水洗したケーキを用いた。

上記ゼオライト結晶は A型ゼオライトと同一の X線回折像を有しており、その粉末は 1 μm よりも小さい一次粒径と水に分散せしめた時の二次粒径が 4 μm 以下の粒子から成つてあり、カルシウム結合量は 16.0 CaO wt% / g (無水換算) を有しておりそのまま乾燥して得た粉末の 1% 濃濁液の pH は 10.7 である。又鉄シリンドラー法による溝密度は 0.38 cc/g であり直接上記ケーキをスライサー化せしめ噴霧乾燥して得られる顆粒状製品は、洗剤製造時に洗剤中に配合する際に通常の搅拌操作では微粒子状に分散し難い傾向が認められていた。本実施例では上記欠点を改善する目的から行なつたので以下に詳記する。

-33-

特開昭55-48300(9)
円錐状に山になつたその角度を測定して安息角とした。

細孔容積の測定法

水銀圧入による細孔容積の測定法を行つた。

装置は Carlo Erba 社製 Mercury Pressure Porosimeter (AG-65) を使用した。

110°C 恒温乾燥器中で 2 時間乾燥したものを試料とする。この試料を 0.100 g 称量し、Dilatometer (試料容器) に入れ室温で 1 時間脱気を行なう。

脱気終了後水銀を容器内に導入し大気圧にもどす。この操作により試料内の細孔には大気圧がかかり水銀は 7.5 μm の細孔内まで圧入することが出来る。その後水銀の細孔内へ圧入する圧力を高め絶対圧で 1000 kg/cm² で細孔半径 7.5 Å まで水銀を圧入する。

水銀の圧入圧力に対応して水銀の圧入される細孔半径が計算され、又水銀圧入量から試料の細孔容積が求まる。

実施例 1

-32-

前述のゼオライトケーキ 500 g (含有水分 6.0%) に対して市販ペントナイトを固形分に対して 0.5、1、3、5、10 及び 20 重量ペーセント添加し、乳鉢にて十分に混合したのち、指手上にて直徑 2~1.5 ミリのダンゴ状にするめたのち 105°C の恒温乾燥機を用いて乾燥した。ここで得た乾燥粒は硬く、粒子表面から粉化する現象は認められなかつた。このものを水中に投入したところ水中で緩慢に崩壊する現象が認められ、ガラス棒にて軽く搅拌すると水中に懸濁分散する事が判つた。

これに対しペントナイトを添加しないで作成した粒子は水中にて崩壊する現象並びに搅拌時に懸濁分散する現象はみとめられなかつた。さらに上記各々の粒子を水銀圧入法による細孔半径 2000~7000 Å (オーナストローム) の細孔容積 (cc/g) の測定結果、同法による細孔半径 10.000~75.000 Å の細孔容積 (cc/g) の測定結果、水に懸濁した時の二次粒子径 4 μm より小さい粒子の含有量 (重量%)、カルシウム

-34-

結合能(η/η_0)、触滑安定性、密度(ρ/α)、
325 mesh 酸化液量(重量パーセント)、安息
角($^\circ$)及び電子顕微鏡による結晶粒子径(μm)の
各々について測定した結果を第1表に示す。

-35-

第 1 表

試料番号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8 市販セライト (A)	1-9 市販セライト (B)
添加した分散剤 (%)	ペトナイト 0.5	ペトナイト 1.0	ペトナイト 3.0	ペトナイト 5.0	ペトナイト 10	ペトナイト 20	無添加	-	-
粒子径 (μm)	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400
細孔半径 2000~7000Å の細孔容積(cc/g)	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.45	0.95	0.25	0.13
細孔半径 10000~75000Å の細孔容積(cc/g)	0.18	0.15	0.15	0.10	0.08	0.08	0.40	0.37	0.80
安息角($^\circ$)	53	53	55	55	55	55	53	-	-
水に触滑した時の二次粒子 径 4~ μm 以下の粒子含有量 (%)	62	65	70	70	90	95	30	50	50
電子顕微鏡による 結晶粒子径 (μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
1%触滑液の pH	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.9	11.0
カルシウム結合能 (CaO mg/g)	162	162	162	160	150	145	165	120	70
密度 (ρ/α)	0.42	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.43	0.44	0.45
325 mesh 酸化液量 (重量%)	38	35	30	30	10	5	70	50	50
触滑安定性 (沈降性 cm^2/hr)	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2	2.5	3.7	4.0

上記結果からペントナイトを添加してダンプ状にまるめて得た粒子の水中における分散性は極めて良好であることが理解される。

実施例 2

本実施例にて用いたと同様のゼオライトケーキに対して酸性白土及びアルカリ処理した酸性白土（酸性白土に $NaOH$ 又は Na_2CO_3 その他のアルカリを固体分に対して 0.1 ~ 1.0 % 添加したもの）を固体分に対して 5 重量パーセント添加して得たゼオライトスラリーを噴霧乾燥機を用いて顆粒状製品を製造した。この顆粒状の乾燥品はその粒子径がほぼ $200 \sim 300 \mu m$ の球状品が大部分であり、小粒径で $50 \mu m$ 及び大粒径で $1000 \mu m$ 程度の球状品を含んでいる。以下に上記粒状洗剤ビルダー組成物に関する粒子径 (μm)、水銀圧入法による細孔半径 $2000 \sim 7000 \text{ \AA}$ の細孔容積 (cm^3/g)、同法による細孔半径 $10000 \sim 75000 \text{ \AA}$ の細孔容積 (cm^3/g)、安息角°、かさ密度水に懸濁した時の二次粒子径 (μm) 4 μm 以下の粒子の含有量（重量%）電顕による結晶径

-37-

(μm)、1 % 懸濁液の pH 及びカルシウム結合能の各々について測定した結果について以下第 2 表に示した。

第 2 表

試料番号	2-1 酸性白土に Na_2CO_3 を 3 % 添加したもの	2-2 酸性白土	比較例 2-3 無添加
粒子径 (μm)	170 ~ 400	170 ~ 400	170 ~ 400
細孔半径 $2000 \sim 7000 \text{ \AA}$ の細孔容積 (cm^3/g)	0.5	0.48	0.92
細孔半径 $10000 \sim 75000 \text{ \AA}$ の細孔容積 (cm^3/g)	0.1	0.1	0.4
安息角 (°)	50	50	50
水に懸濁したときの二次粒子径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	70	70	35
電子顕微鏡による一次粒子径 (μm)	0.4 ~ 0.6	0.4 ~ 0.6	0.4 ~ 0.6
1 % 懸濁液の pH	10.7	10.7	10.9
カルシウム結合能 (CaO mg/g)	162	160	165
かさ密度 (g/cm^3)	0.43	0.44	0.43
325 mesh 領域率 (%)	30	30	65
懸濁安定性	1.0	2.5	1.02

実施例 8

本実施例にて特願昭51-121795の実施例1に記載された方法に基づいて製造された結晶性のゼオライト(A型)の水洗ロ過ケーキを用いて市販ペントナイト及び界面活性剤としてラクリン酸ソーダ、リニア型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルファアオレフィンスルホン酸ソーダ及びポリエチレングリコールを可溶性塩として硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム及びトリポリリン酸ナトリウム各々添加した場合について説明する。市販ペントナイトは固形分に対して3重量パーセント添加しさらに界面活性剤としては各々0.5重量パーセント添加した。以下に実施例2と同様に各々の物性を測定し第3表に結果を示した。

-39-

第 3 表

試料番号	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
添加した分散剤	ペントナイト ラクリン酸 ソーダ LAS	ペントナイト AOS	ペントナイト PEG	ペントナイト 硫酸ナト リウム A*	ペントナイト B*	ペントナイト C*	ペントナイト ラクリン酸 ソーダ Na ₂ CO ₃			
粒子径(μm)	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400
細孔半径2000~7000Å の細孔容積(cc/g)	0.5	0.55	0.55	0.5	0.45	0.54	0.52	0.45	0.55	0.55
細孔半径10000~75000Å の細孔容積(cc/g)	0.28	0.23	0.21	0.18	0.18	0.19	0.22	0.2	0.21	0.23
安息角(°)	50	55	55	55	50	58	56	56	55	50
水に懸濁した時の二次粒子 径(μm)以下)の粒子含有量 (%)	95	95	95	95	90	98	99	92	90	91
電子顕微鏡による結晶 粒子径(μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
1%懸濁液のpH	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
カルシウム結合能(mg/g)	155	150	158	152	152	155	155	155	155	155
高密度(g/cc)	0.42	0.43	0.42	0.44	0.42	0.41	0.40	0.42	0.42	0.42
3.25mesとフルイ残渣量 (重量%)	5	5	5	5	10	1以下	1以下	8	10	9
懸濁安定性	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	0.4	0.3	0.5	0.6	0.6

* A ソルビタンモノステアレート
 * B ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート
 * C ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

実施例 4

実施例 2 で示したと同様にゼオライトの固形分 4.0% スタリ - 100 kg にゼオライトに対して芒硝、炭酸ソーダ、りん酸ソーダ及び重曹を無水物換算で 0.5 重量% 各々添加し良く混合分散後噴霧乾燥して試料とした。

試料番号を順次 ④-1、④-2、④-3、④-4 とした。以下第 4 表に前述の実施例と同様に各々の物性を測定した結果を示す。

-41-

第 4 表

	④-1	④-2	④-3	④-4
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径 2000~7000 Å の細孔容積 (cc/g)	0.68	0.65	0.62	0.68
細孔半径 10000~75000 Å の細孔容積 (cc/g)	0.3	0.28	0.29	0.3
安息角 ($^\circ$)	55	58	53	50
水に懸濁したときの二次粒径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	66	65	70	75
電子顕微鏡による結晶径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1 % 懸濁液の pH	10.8	10.7	10.8	10.7
カルシウム結合量 CaO eq/g	1.62	1.65	1.60	1.63
満密度 (g/cc)	0.45	0.46	0.43	0.43
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4

実施例 5

実施例4で示したと同様にゼオライトの固形分40%スラリー100gにゼオライトに対して界面活性剤を0.5重量%添加し良く混合後吸引乾燥して試料とした。

界面活性剤としてはLAS、AOS、ステアリン酸ソーダ、ラウリン酸ソーダ及びPEGを使用した。試料番号は順次⑤-1、⑤-2、⑤-3、⑤-4、⑤-5とした。以下第5表に各物性値の測定結果を示す。

-48-

第 5 表

試料番号	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
添加した分散剤 (重量%)	LAS 0.5	AOS 0.5	ステアリン酸ソーダ 0.5	ラウリン酸ソーダ 0.5	PEG 0.5	AOS 5.0	LAS 10.0
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径2000~7000Å の細孔容積(cc/g)	0.72	0.69	0.77	0.75	0.68	0.5	0.5
細孔半径10000~15000Å の細孔容積(cc/g)	0.22	0.21	0.18	0.18	0.19	0.15	0.12
安息角 (°)	53	55	50	50	52	55	58
水に懸濁した時の二次粒子径 $4\mu\text{m}$ 以下の粒子含有量 (重量%)	72	67	65	69	72	90	95
電子顕微鏡による結晶 粒子径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1%懸濁液のpH	10.7	10.8	10.8	10.8	10.8	10.7	10.7
カルシウム結合能 (CaO mg/g)	158	158	159	160	160	152	148
密度 (g/cc)	0.45	0.43	0.45	0.44	0.47	0.43	0.42
325mesh通過率 (重量%)	28	33	35	31	28	10	5
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3

実施例 8

実施例2で示したと同様にゼオライトの固形分40%スラリー100kgにゼオライトに対して芒硝とLAS(試料番号6-1)を0.5重量%づつ加えて良く混合分散させ噴霧乾燥して試料とした。同様に芒硝とステアリン酸ソーダ(試料番号6-2)、りん酸ソーダとLAS(試料番号6-3)、りん酸ソーダとステアリン酸ソーダ(試料番号6-4)、P.E.G.と炭酸ソーダ(試料番号6-5)、P.E.G.と芒硝(試料番号6-6)を行つた。試料番号を⑥-1、⑥-2、⑥-3、⑥-4、⑥-5、⑥-6とした。以下第6表に各物性値の測定結果を示す。

-45-

第 6 表

	⑥-1	⑥-2	⑥-3	⑥-4	⑥-5	⑥-6
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径2000~7000Å の細孔容積 (α/g)	0.57	0.58	0.55	0.56	0.57	0.57
細孔半径10000~75000Å の細孔容積 (α/g)	0.28	0.26	0.3	0.28	0.27	0.28
安息角 (°)	52	53	53	52	52	52
水に懸濁したときの二次粒径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	75	76	77	76	76	76
電子顕微鏡による結晶径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1%懸濁液のpH	10.7	10.8	10.7	10.8	10.8	10.8
カルシウム結合能 ($\text{CaO}\text{mg/g}$)	160	160	160	160	160	160
密度 (g/cm^3)	0.45	0.44	0.45	0.45	0.45	0.44
325 mesh 開孔率 (%)	25	24	23	24	24	24
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

4【 図面の簡単な説明】

第1図は微粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物(A)及び粗粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物(B)の累積細孔容積分布曲線であり、

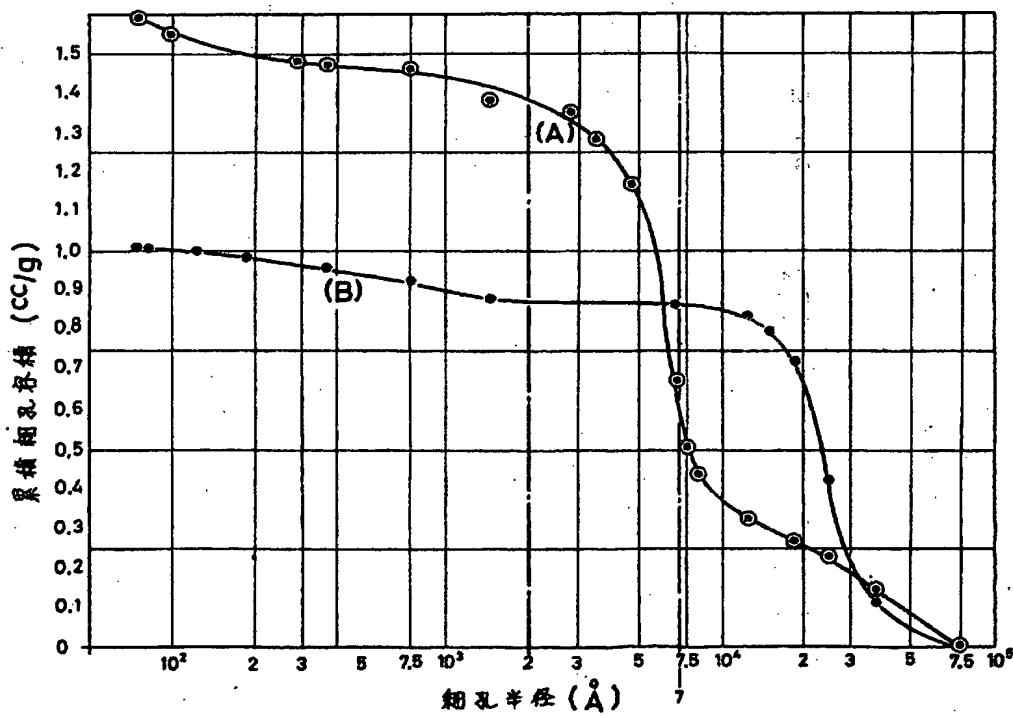
第2図は本発明による粒状洗剤ビルダー組成物の累積細孔容積分布曲線である。

出 原 人 水澤化学工業株式会社

代 理 人 弁理士 鈴木 郡男

-47-

第1図



第2図

